

Process for generating synthesis gas

Patent number: DE3345088
Publication date: 1985-06-13
Inventor: LANG UDO (DE); SCHRAMM WALTER (DE);
HILDEBRANDT ULRICH DR (DE); KASSIAN
ALEXANDER (DE)
Applicant: LINDE AG (DE)
Classification:
- **international:** C01B3/38
- **european:** C01B3/38; C01B3/38A; C01B3/38B
Application number: DE19833345088 19831213
Priority number(s): DE19833345088 19831213

Report a data error here

Abstract of DE3345088

Synthesis gas is generated by partial oxidation and by catalytic endothermal steam reforming operated in parallel thereto. The amount of heat required for steam reforming is taken at least in part from the synthesis gas.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

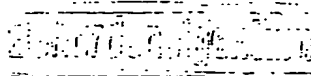


DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3345088 A1**

⑤① Int. Cl. 3:
C01B 3/38

⑳ Aktenzeichen: P 33 45 088.9
㉔ Anmeldetag: 13. 12. 83
㉕ Offenlegungstag: 13. 6. 85



DE 3345088 A1

㉚ Anmelder:
Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

㉚ Erfinder:
Lang, Udo; Schramm, Walter, 8000 München, DE;
Hildebrandt, Ulrich, Dr., 8023 Pullach, DE; Kassian,
Alexander, 8034 Germering, DE

⑤④ Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas

Synthesegas wird durch eine partielle Oxidation und durch eine parallel dazu betriebene katalytische endotherme Dampfreformierung erzeugt. Die für die Dampfreformierung benötigte Wärmemenge wird mindestens teilweise dem Synthesegas entnommen.

DE 3345088 A1

ORIGINAL INSPECTED

13-12-83

3345088

1

5

(H 1430)

H 83/096
Bü/bd
12.12.1983

10

Patentansprüche

- 15 1. Verfahren zur Erzeugung eines Synthesegases durch Um-
setzung eines kohlenstoffhaltigen Einsatzes unter er-
höhtem Druck in einer endothermen katalytischen Dampf-
reformierung und in einer partiellen Oxidation, dadurch
gekennzeichnet, daß ein erster Einsatzstrom in Gegen-
20 wart von Wasserdampf und Sauerstoff oder eines sauer-
stoffhaltigen Gases der partiellen Oxidation und ein
zweiter Einsatzstrom in Gegenwart von Wasserdampf der
Dampfreformierung unterzogen werden, daß das Produkt-
gas der partiellen Oxidation mit dem Produktgas der
25 Dampfreformierung zum Synthesegas vermischt wird und
die für die Dampfreformierung benötigte Wärmemenge
mindestens teilweise dem Synthesegas entnommen wird.
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Dampfreformierung in katalystorgefüllten
Rohren, die außen vom Synthesegas umströmt und be-
heizt werden, erfolgt.

35

-.-

- 1 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die partielle Oxidation bei Austrittstemperaturen zwischen 900 und 1700 °C betrieben wird.
- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des die Rohre des Dampfreformers beheizenden Synthesegases unterhalb von 1400 °C liegt.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des aus dem Dampfreformer austretenden Produktgases zwischen 850 und 1200 °C liegt.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dampfreformierung und die partielle Oxidation bei im wesentlichen gleichem Druck durchgeführt werden.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck über 25 bar, vorzugsweise im Bereich zwischen 40 und 150 bar, insbesondere zwischen 60 und 100 bar, liegt.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des aus der partiellen Oxidation austretenden Produktgases durch Zumischung eines kälteren Gases abgesenkt wird, bevor es mit dem Produktgas der Dampfreformierung ver-
- 30 mischt wird.

- 1 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Produktgas der partiellen Oxidation vor der Vermischung mit dem Produktgas der Dampfreformierung einen Teil der Rohre des Dampfreformers umströmt
5 und nach der Vermischung den restlichen Teil der Rohre des Dampfreformers umströmt und beheizt.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Produktgas der partiellen Oxidation vor der Vermischung im Gleichstrom zur Strömungsrichtung in den Rohren des Dampfreformers geführt wird.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Synthesegas nach der Beheizung der Rohre des Dampfreformers bei einer Temperatur zwischen 400 und 800 °C aus dem Dampfreformer austritt.
- 20 12. Dampfreformer zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Dampfreformer ausgebildet ist als ein im wesentlichen vertikal angeordneter Reaktor mit einer in einen Eintrittsbereich des Reaktors führenden Zuführungsleitung für einen zu reformierenden Einsatzstrom, einem den Eintrittsbereich des Reaktors begrenzenden Rohrboden, in
25 dem vom Eintrittsbereich wegführende katalysatorgefüllte Rohre, die an ihrem anderen Ende mit Austrittsöffnungen versehen sind, befestigt sind, ferner mit einer Austrittsöffnung für reformiertes Gas, die in der Nähe des Rohrbodens angeordnet ist, und mit einer Zuführungsleitung
30 von Produktgas aus einer partiellen Oxidation.
- 35 13. Dampfreformer nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktorbehälter in dem die Rohre aufnehmenden Bereich durch eine an den Rohrboden anschließende Trennwand in zwei Bereiche aufgeteilt ist.

1

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT

5

(H 1430)

H 83/096
Bü/bd
12.12.1983

10

Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines Synthesegases durch Umsetzung eines kohlenstoffhaltigen Einsatzes unter erhöhtem Druck in einer endothermen, katalytischen Dampfreformierung und in einer partiellen Oxidation.

20

Die Bereitstellung eines im wesentlichen Wasserstoff und Kohlenoxide enthaltenden Synthesegases ist eine Grundvoraussetzung für die Durchführung einer ganzen Reihe wichtiger großtechnischer Synthesen. Beispielsweise

25 werden Synthesegase bei der Herstellung von Ammoniak oder Methanol, bei der Oxosynthese und der Fischer-Tropsch-Synthese benötigt, wobei das rohe Synthesegas im Einzelfall noch so aufbereitet wird, daß es die für die jeweilige Synthese erforderliche Zusammensetzung aufweist.

30 Daneben wird aus Synthesegasen auch in großem Umfang Wasserstoff erzeugt, wobei im allgemeinen durch Konvertierung des Kohlenmonoxid-Anteils mit Wasserdampf zunächst der Wasserstoffgehalt des Synthesegases erhöht und dann das konvertierte Gas gereinigt wird.

35

-.-

- 1 Die Zusammensetzung von rohen Synthesegasen hängt sowohl
von der Art des Herstellungsverfahrens als auch von der
Natur des dabei verwendeten Einsatzes ab. Ein übliches
Verfahren zur Synthesegaserzeugung ist die Dampfreformie-
5 rung von leichten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise von
Methan, Äthan, Propan, Flüssiggas (LPG), leichten Benzin-
fraktionen bis hin zu Naphtha oder von Erdgas bzw. Erd-
ölbegleitgas, wobei der jeweils verwendete Einsatzstoff
mit Wasserdampf vermischt und bei erhöhter Temperatur und
10 bei Drücken zwischen etwa 15 und 30 bar in einem endo-
thermen Prozeß katalytisch umgesetzt werden, wobei die
Reaktionswärme durch Beheizung von katalysatorgefüllten
Rohren mit einem heißen Rauchgas bereitgestellt wird.
Einem solchen Dampfreformer, der häufig auch Primärrefor-
15 mer genannt wird, schließt sich häufig noch eine zweite
Reformierungsstufe an, um restlichen, bei der Primär-
reformierung noch nicht umgesetzten Einsatz umzuwandeln,
beispielsweise, um bei der Reformierung von Erdgas ein
Synthesegas mit einem Methangehalt von weniger als
20 0,5 Vol-% zu erhalten. Diese zweite Stufe oder Sekundär-
reformierung wird üblicherweise autotherm durchgeführt,
wobei das Synthesegas der ersten Stufe in einer Brenn-
kammer in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff gezündet
und dann bei der sich einstellenden hohen Temperatur
25 durch ein Katalysatorbett geführt wird, wobei die Um-
setzung des Einsatzes vervollständigt wird.

Ein anderes gebräuchliches Verfahren zur Synthesegasher-
stellung ist die partielle Oxidation, bei der in einem kata-
30 lysatorfreien Brennraum vorwiegend höhersiedende Kohlen-
wasserstoffe, wie beispielsweise Schweröle oder Rückstands-
öle, oder feste kohlenstoffhaltige Einsätze, wie beispiels-
weise Kohle, mit Sauerstoff oder Luft zu einem Synthesegas
umgesetzt werden. Typische Merkmale eines solchen Prozesses
35 sind sehr hohe Produktgastemperaturen von 900 bis 1700 °C,

1 insbesondere von 1200 bis 1500 °C, ein höherer Druck, der
etwa im Bereich zwischen 25 und 150 bar, insbesondere zwi-
schen 60 und 100 bar liegt und damit über dem üblicher-
weise bei der Dampfreformierung herrschenden Druck liegt,
5 sowie die Erzeugung eines Synthesegases mit einem relativ
hohen Anteil an Kohlenmonoxid, der beispielsweise zwischen
25 und 50 Mol% und damit deutlich höher liegt als bei der
Dampfreformierung, wo Kohlenmonoxid-Gehalte zwischen etwa
5 und 20 Mol-% erzielt werden.

10

Die bei der Dampfreformierung oder der partiellen Oxi-
dation erzeugten Synthese-Rohgase müssen in der Regel vor
ihrer Verwendung nicht nur gereinigt, sondern auch noch
bezüglich der Wasserstoff- bzw. Kohlenmonoxid-Anteile
15 an die Anforderungen der jeweiligen Synthese angepaßt
werden. Häufig, beispielsweise bei der Erzeugung von
Methanolsynthesegas, enthält das gewünschte Synthesegas ein
solches H_2 -CO-Verhältnis, daß bei durch partielle Oxidation
gewonnenem Gas Kohlenmonoxid durch Konvertierung in
20 Wasserstoff umgewandelt werden muß, während durch Dampf-
reformierung gewonnenes Gas einen Wasserstoffüberschuß
aufweist. Die Maßnahmen zur Einstellung des richtigen
Synthesegasverhältnisses könnten zwar durch eine Kombi-
nation beider Herstellungsverfahren und die Mischung der
25 dabei erzeugten Synthesegaseverringert werden, doch
würde der Aufwand für die Errichtung zweier üblicher
Gaserzeugungsanlagen den genannten Vorteil mehr als auf-
wiegen und wirtschaftlich unattraktiv machen.

30 Dies liegt unter anderem daran, daß der Dampfreformie-
rung trotz ihrer im großen Umfang praktizierten Anwen-
dung (beispielsweise wird weltweit der überwiegende
Anteil des Ammoniaksynthesegases durch Dampfreformierung
erzeugt) einige Mängel anhaften, die noch nicht in be-
35 friedigender Weise gelöst werden konnten.

1 Ein wesentlicher Punkt ist dabei der hohe Energiebedarf
für die Dampfreformierung, der durch die Verbrennung von
Primärenergieträgern gedeckt werden muß. Diese Primär-
energieträger, die häufig ein Teilstrom des zu reformie-
5 renden Einsatzstroms sind, werden zu einem heißen Rauch-
gas umgesetzt, mit dem die katalysatorgefüllten Reformier-
rohre beheizt werden und aus dem zwar noch durch Dampf-
erzeugung und Anwärmung von Einsatzströmen weitere Wärme
zurückgewonnen wird, das aber dennoch zu einem hohen
10 spezifischen Energieverbrauch des Verfahrens führt und
schließlich als Abgas in die Atmosphäre abgegeben wird,
statt zu Synthesegas umgesetzt zu werden.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaft-
15 lich und verfahrenstechnisch einfaches Konzept für die
Erzeugung von Synthesegas zu entwickeln.

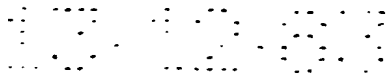
Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs ge-
nannten Art dadurch gelöst, daß ein erster Einsatzstrom
20 in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff oder eines
sauerstoffhaltigen Gases der partiellen Oxidation und
ein zweiter Einsatzstrom in Gegenwart von Wasserdampf
der Dampfreformierung unterzogen werden, daß das
Produktgas der partiellen Oxidation mit dem Produkt-
25 gas der Dampfreformierung zum Synthesegas vermischt
wird und die für die Dampfreformierung benötigte Wärme-
menge mindestens teilweise dem Synthesegas entnommen
wird.

30 Bei der Erfindung wird in der partiellen Oxidation
der erste Einsatzstrom in Gegenwart von Sauerstoff und
gegebenenfalls von Wasserdampf in eine Brennkammer
eingeführt, in der bei erhöhtem Druck beispielsweise
zwischen 25 und 150 bar, insbesondere zwischen 60 und
35 100 bar, unter Ausbildung einer hohen Temperatur eine

- 1 Teilverbrennung des Einsatzstroms erfolgt. Das dabei ge-
bildete Synthesegas, das nahezu völlig frei von nicht
umgesetzten Kohlenwasserstoffen ist, wird bei einer
Austrittstemperatur zwischen etwa 900 und 1700 °C aus
- 5 der partiellen Oxidation abgezogen und zur Beheizung des
parallel betriebenen Dampfreformers, in dem der zweite
Kohlenwasserstoffstrom mit Wasserdampf umgesetzt wird,
herangezogen. Der zweite Einsatzstrom wird in Gegenwart
von Wasserdampf in einem Dampfreformer katalytisch zu
- 10 Synthesegas umgesetzt, woraufhin die Produktgase der
beiden Reaktionen vermischt werden und ein heißes
Roh-Synthesegas ergeben, dessen Wärmeinhalt zur Durch-
führung der Dampfreformierung herangezogen wird.
- 15 Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens
ist darin zu sehen, daß bei dieser Verfahrensführung kein
Rauchgas anfällt, das zur Beheizung irgendwelcher Refor-
merstufen benötigt wird. Dadurch wird nicht nur der er-
hebliche, trotz Wärmerückgewinnung aus dem Rauchgas nicht
- 20 zu vermeidende Wärmeverlust unterdrückt, sondern es wird
auch kein Teilstrom des zu reformierenden Einsatzes oder
eines anderen vergleichbaren Ersatzbrennstoffes für
Heizzwecke verbraucht, so daß der Einsatzstrom völlig zu
Synthesegas umgesetzt bzw. zusätzlicher Brennstoff einge-
25 spart werden kann.

Die Beheizung der katalysatorgefüllten Rohre des Dampf-
reformers erfolgt in zweckmäßiger Weise durch unmittel-
baren indirekten Wärmetausch mit dem Produktgas, obwohl

30 die Einschaltung eines Zwischenwärmeträgers nicht aus-
zuschließen ist.



- 1 Bei dem Wärmetausch wird das heiße Produktgas vorzugs-
weise in Gegenstrom zur Strömungsrichtung, die in den Roh-
ren herrscht, über die Rohraußenwand geführt und kühlt sich
bei Abgabe der für die Dampfreformierung benötigten Wärme
5 ab.

Die thermische Belastbarkeit der Rohre des Dampfreformers
hängt wesentlich von der Werkstoffwahl und der Druck-
differenz zwischen Rohrrinnenraum und Rohraußenraum ab.

- 10 In herkömmlichen Reformern, in denen zwischen dem nahezu
drucklosen Rauchgas und dem Reformereinsatz eine Druck-
differenz von etwa 15 bis 25 bar herrscht, lassen sich
deshalb bei Verwendung üblicher Rohrwerkstoffe Austritts-
temperaturen des reformierten Gases von maximal etwa
15 850 bzw. Rohrwandtemperaturen von maximal etwa 950 °C
erreichen, was zur Folge hat, daß ein Teil des Einsatzes
noch nicht umgesetzt wird. Beispielsweise verbleibt bei
der Dampfreformierung von Erdgas bei einem Druck von
25 bar noch ein Rest-Methangehalt im Synthesegas, der
20 10 bis 20 Vol-% der Gasmenge erreichen kann, wodurch die
Nachschaltung eines Sekundärreformers zur weiteren Um-
setzung bei einem solchen Verfahren meist eine notwen-
dige Maßnahme ist.

- 25 Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist dieser Nachteil
ausgeschaltet. Da die partielle Oxidation unter einem
wesentlich höheren Druck als eine Verbrennung zur Er-
zeugung von heißem Rauchgas durchgeführt wird, kann
die Druckdifferenz zwischen dem die Rohre des Dampfre-
30 formers beheizenden Produktgas und dem in diesen Rohren
umzusetzenden Gas gering gehalten und vorzugsweise so-
gar bis auf etwa 0 bis 3 bar aneinander angenähert wer-
den, um am Rohraustrittsende einen Gasdruck zu erhalten,
der dem Druck des Produktgases aus der partiellen Oxi-
35 dation gleichkommt. Dadurch kann eine höhere Rohrwand-

1 temperatur und damit eine höhere Reaktionstemperatur bei
der Dampfreformierung eingestellt werden, was wiederum
zu einer vollständiger ablaufenden Reformierungsreaktion,
also geringeren Anteilen nicht umgesetzter Kohlenwasser-
5 stoffe im Produktgas, führt. Sofern der Druck des Produkt-
gases der partiellen Oxidation erheblich größer ist, als
die üblicherweise bei der Dampfreformierung angewendeten
Drücke von etwa 15 bis 25 bar, kann auch der Druck im
Dampfreformer höher als üblich gewählt und dem Druck der
10 partiellen Oxidation angepaßt werden. Zwar erhöht sich
bei der Dampfreformierung generell der Anteil der nicht
umgesetzten Kohlenwasserstoffe bei einer Druckerhöhung,
doch läßt sich aufgrund der steigenden Reaktionstemperatur
dieser Effekt mehr als kompensieren, so daß auch in der
15 Dampfreformierung ein nahezu vollständig umgesetztes
Produktgas anfällt.

Das aus der partiellen Oxidation austretende Produkt-
gas, das Temperaturen zwischen 900 und 1700 °C, insbe-
20 sondere zwischen 1200 und 1500 °C aufweist, wird nach
seiner Vermischung mit dem Produktgas der Dampfreformie-
rung vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb von
1100 °C über die Rohre des Dampfreformers geführt, da
übliche Rohrwerkstoffe bis zu dieser Temperatur be-
25 lastbar sind, sofern sie keinen Druckbelastungen ausge-
setzt sind. Das erfindungsgemäße Verfahren ist zwar auch
bei höheren Temperaturen durchführbar, doch wäre dann
der Einsatz von Spezialwerkstoffen erforderlich.

30 Wenn die Temperatur des Heizgases für den Dampfreformer
auch nicht über 1100 °C liegen soll, so ist es doch vor-
teilhaft, möglichst nahe an diesen Grenzwert heranzu-
gehen, beispielsweise eine Temperatur zwischen 1000
und 1100 °C zu wählen. Die Dampfreformierung läßt sich
35 dann bei einer Temperatur von etwa 950 bis 1050 °C und
damit bei nahezu vollständigem Umsatz durchführen.

1 Die Führung des Produktgasgemisches im Gegenstrom zur
Strömungsrichtung in den Rohren des Dampfreformers ist im
allgemeinen besonders günstig, weil dadurch die Temperatur
innerhalb des Rohres in Strömungsrichtung ansteigt und
5 am Austrittsende ihren maximalen Wert erreicht, was im
Hinblick auf eine möglichst vollständige Umsetzung er-
wünscht ist. In wenigen Fällen kommen jedoch auch andere
Gasführungen in Betracht, etwa eine Führung im Gleichstrom
oder eine Kombination von Gleich- und Gegenstrom.

10

Sofern die Temperatur des Produktgases der partiellen
Oxidation so hoch ist, daß eine direkte Einführung des
Gasgemisches in den Dampfreformer nicht in Frage kommt,
kann beispielsweise durch Zugabe von kälteren Gasen eine
15 geeignete Temperatur eingestellt werden. Für die Zugabe
eignen sich dabei insbesondere solche Gase, die bei einer
nachfolgenden Aufarbeitung des Synthesegases ohnehin
zugegeben werden müssen, beispielsweise Stickstoff bei
der Herstellung von Ammoniaksynthesegas oder Wasserdampf,
20 falls eine nachfolgende Konvertierung vorgesehen ist.
Eine andere mögliche Art der Kühlung dieser Gase auf eine
geeignete Eintrittstemperatur für den Dampfreformer ist
in der Verwendung eines Abhitzekessels, beispielsweise
unter Gewinnung von überhitztem Dampf oder Hochdruckdampf,
25 zu sehen.

Da die Zugabe kälterer Gase zur Herabsetzung der Tempe-
ratur vor der Vermischung zwar eine verfahrenstechnisch
einfache Maßnahme darstellt, in vielen Fällen aber als
30 unzureichende Nutzung hochwertiger Energie anzusehen
ist, kann in einer anderen, energetisch günstigeren Aus-
gestaltung der Erfindung auch eine höhere Gastemperatur
als 1100 °C, beispielsweise eine Temperatur zwischen
1300 und 1400 °C, bei Verwendung spezieller Werkstoffe
35 auch eine noch höhere Temperatur, direkt zur Dampf-

1 reformierung herangezogen werden. Dabei ist vorgesehen,
die Rohre des Dampfreformers in zwei voneinander getrenn-
te, parallel zueinander angeordnete Bereiche zu unter-
teilen, von denen ein erster Teil durch das heiße Produkt-
5 gas der partiellen Oxidation und der zweite Teil durch
das Synthesegasgemisch beheizt wird, wobei das Produkt-
gas der partiellen Oxidation im ersten Teil im Gleichstrom
zur Strömungsrichtung in den Reformerrohren geführt wird.
Diese spezielle Gasführung vermeidet die Ausbildung un-
10 zulässig hoher Rohrwandtemperaturen, da das in den Dampf-
reformer eintretende heiße Produktgas der partiellen
Oxidation zunächst Wärme an den in den Dampfreformer ein-
tretenden Einsatzstrom abgibt, also an einen relativ
kalten Gasstrom, dessen Temperatur beispielsweise zwi-
15 schen 400 und 800 °C liegen kann. Beim indirekten Wärme-
tausch zwischen den beiden Gasströmen ergeben sich so
zunächst große Temperaturdifferenzen, wobei das relativ
kalte Einsatzgemisch für die Dampfreformierung eine aus-
reichende Rohrkühlung bewirkt, um unzulässig hohe Tempe-
20 raturen zu vermeiden. Bei fortschreitendem Wärmetausch
verringert sich die Temperaturdifferenz unter Abkühlung
des Produktgases der partiellen Oxidation, wobei durch
geeignete Dimensionierung der beiden Teilbereiche des
Dampfreformers sicher vermieden werden kann, daß an
25 irgendeiner Stelle unzulässig hohe Rohrtemperaturen
auftreten. Nach dem Wärmetausch im ersten Teilbereich
des Dampfreformers wird das dort anfallende Produkt-
gas mit dem Produktgas aus der partiellen Oxidation
vermischt und zum weiteren Wärmetausch in den zweiten
30 Teilbereich des Dampfreformers geführt, wo infolge der
nunmehr reduzierten Temperatur ohne weiteres der ver-
fahrenstechnisch günstigere Wärmetausch im Gegenstrom
durchgeführt werden kann.

35

-.-

- 1 Das bei einer Temperatur von beispielsweise 1000 bis
1400 °C in den Dampfreformer eintretende Produktgas kann
beim Umströmen der Rohre bis auf etwa 400 bis 800 °C
abgekühlt werden, so daß ein Großteil der im Gas enthalte-
5 nen Wärme direkt und auf hohem Temperaturniveau zur Erzeu-
gung weiteren Synthesegases genutzt wird, ohne daß auf-
wendige Methoden zur Rückgewinnung und anderweitigen
Nutzung dieser Energie erforderlich wären, beispielsweise
durch ein Hochdruckdampfsystem mit den dazu erforderlichen
10 speziellen Wärmetauschern, Expansionsturbinen etc..

- Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens
gegenüber üblichen Verfahren ergibt sich aus der Möglich-
keit, ein so weitgehend umgesetztes Synthesegas zu erhal-
15 ten, daß kein Sekundärreformer mehr eingesetzt werden muß.
Hierdurch entfällt nicht nur ein Anlagenteil erheblicher
Größe, durch den zur Umsetzung des Kohlenwasserstoff-
Restgehaltes von maximal etwa 15 bis 20 Vol-% der gesamte
aus dem Dampfreformers austretende Gasstrom geführt wer-
20 den müßte, sondern es ergibt sich auch hinsichtlich der
Synthesegasausbeute ein Vorteil, da in dieser Verfahrens-
stufe bisher ein Teil der bei der Primärreformierung
gebildeten erwünschten Synthesegaskomponenten, im wesent-
lichen Wasserstoff und Kohlenmonoxid, zu weniger er-
25 wünschten Komponenten wie Wasser und Kohlendioxid oxi-
diert werden und damit in der Regel für die weitere
Verwendung des Synthesegases als Verlust anzusehen sind.
Eine derartige Verlustquelle scheidet dagegen beim er-
findungsgemäßen Verfahren völlig aus.

- 30 Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
eignet sich vorzugsweise eine besondere Ausführungsform
eines Dampfreformers, der ausgebildet ist als ein im we-
sentlichen vertikal angeordneter Reaktor mit einer in einen
35 Eintrittsbereich des Reaktors führenden Zuführungslei-

- 1 tung für einen zu reformierenden Einsatzstrom, einem den
Eintrittsbereich des Reaktors begrenzenden Rohrboden,
in dem vom Eintrittsbereich wegführende katalysatorge-
füllte Rohre, die an ihrem anderen Ende mit Austrittsöff-
5 nungen versehen sind, befestigt sind, ferner mit einer
Austrittsöffnung für reformiertes Gas, die in der Nähe
des Rohrbodens angeordnet ist, und mit einer Zuführungs-
leitung von Produktgas aus einer partiellen Oxidation.
- 10 Die Bauweise dieses Dampfreformers unterscheidet sich
von üblichen Konstruktionen im wesentlichen dadurch,
daß die Reformerrohre nur einseitig gelagert sein müs-
sen, wodurch sich wesentliche Vorteile ergeben. Durch
die einseitige Halterung der Rohre, d.h. durch das
15 Fehlen einer eintritts- und austrittsseitigen Lage-
rung der Reformerrohre, entfallen die üblicherweise
auftretenden Probleme bezüglich der thermischen Aus-
dehnung der Rohrwerkstoffe sowie der Zuführung des Ein-
satzmaterials über flexible Leitungen, sogenannte
20 Pig-tails. Ein zusätzlicher Vorteil ergibt sich bei
der erfindungsgemäßen Konstruktion, wenn das Produkt-
gasgemisch im Gegenstrom über die Rohre geführt wird,
und dadurch bei Erreichen der Austrittszone des Reaktors
schon weitgehend abgekühlt ist, wodurch die thermische
25 Belastung des Rohrbodens verringert wird. Der Innenraum
des Reaktorbehälters kann daher im Bereich des Rohr-
bodens in solchen Fällen meist schon auf eine feuer-
feste Ausmauerung verzichten, während im unteren Bereich
hoher Temperaturen eine solche feuerfeste Ausmauerung
30 erforderlich ist.

1 In einer vorteilhaften Ausbildung des Dampfreformers, die
auch den Wärmetausch mit einem sehr heißen Produktgas der
partiellen Oxidation erlaubt, sind die Rohre des Dampf-
reformers innerhalb des Rohrmantels des Dampfreformers in
5 zwei Teilbereiche aufgeteilt, die durch eine an den Rohr-
boden anschließende Trennwand voneinander abgegrenzt sind.
Im Bereich der Austrittsenden der Rohre können diese Teil-
bereiche miteinander in Verbindung stehen, so daß das aus
dem einen Teilbereich austretende Gasgemisch unmittelbar
10 in den zweiten Teilbereich eintreten kann.

Weitere Einzelheiten der Erfindung sind nachfolgend an-
hand einiger in den Figuren schematisch dargestellter Aus-
führungsbeispiele erläutert.

15

Es zeigen:

- Figur 1 eine erste Ausführungsform der Erfindung, bei
der das Gas aus der partiellen Oxidation mit
20 einem Inertgas vermischt wird,
- Figur 2 eine zweite Ausführungsform der Erfindung, wobei
das Gas aus der partiellen Oxidation einem in-
direkten Wärmetausch unterzogen wird,
- Figur 3 eine dritte Ausführungsform der Erfindung, bei der
25 der Dampfreformer in zwei Teilbereiche aufgeteilt
ist, und
- Figur 4 die Verbindung des erfindungsgemäßen Verfahrens
mit einer vorteilhaften Art der Synthesegasauf-
bereitung.

30

Die in Figur 1 dargestellte Ausführungsform der Erfindung
zeigt einen Reaktor 1 für die Partialoxidation und einen
Reaktor 2 für die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen.
Der Partialoxidationsreaktor 1 besteht im wesentlichen aus
35 einem vertikal angeordneten Reaktorbehälter mit einer

1 feuerfesten Ausmauerung 3, in dem im oberen Bereich ein
Brenner 4 angeordnet ist, der über Leitung 5 mit zu ver-
gasendem Einsatzmaterial, Wasserdampf und Sauerstoff be-
schickt wird. Unterhalb des Brenners liegt der katalysa-
5 torfreie Brennraum 6, in dem die Umsetzung zum Partial-
oxidationsgas erfolgt. Unterhalb des Brennraums 6 befindet
sich ein Schlackensammelraum 7, in dem feste Verbrennungs-
rückstände, die durch Quenchwasser aus dem heißen Gas ab-
getrennt werden, gesammelt und über eine in der Figur
10 nicht dargestellte Leitung abgezogen werden. Das Synthesegas wird über die mit einer feuerfesten Ausmauerung versehene Transferleitung 8 aus dem Partialoxidationsreaktor abgezogen und zur Einstellung einer günstigen Eintrittstemperatur in den Dampfreformer mit über Leitung 9 herangeführtem Kaltgas vermischt.
15

Der Dampfreformer 2 besteht im wesentlichen aus einem vertikal angeordneten Behälter, dem über Leitung 10 von oben zu reformierender Einsatzstrom zugeführt wird. Der Eintrittsbereich 11 des Dampfreformers 2 wird begrenzt durch
20 einen Rohrboden 12, in dem nach unten hängende, katalysatorgefüllte Rohre 13 befestigt sind. Infolge der nur einseitigen Befestigung der Rohre sind dabei keine besonderen Maßnahmen erforderlich, um thermische Ausdehnungen bei der Inbetriebnahme der Anlage zu kompensieren.
25 Die Rohre 13 sind an ihrem unteren Ende 14 mit Austrittsöffnungen versehen, die zwar das reformierte Gas austreten lassen, die in den Rohren vorliegende Katalysatorschüttung jedoch zurückhält. Unter den Rohren ist ein
30 Raum 15 vorgesehen, in dem sich das aus dem Rohrbündel 13 austretende Synthesegas mit dem über Leitung 8 herangeführten Synthesegas aus der partiellen Oxidation vermischt und dann, begrenzt durch den mit einer feuerfesten Ausmauerung 3 versehenen Reaktormantel, die Rohre 13
35 des Rohrbündels von unten nach oben umströmt und beheizt.

10 10 10

- 17 -

- 1 Das sich dabei abkühlende Synthesegas tritt schließlich unterhalb des Rohrbodens 12 über Leitung 16 aus dem Dampf-reformer 2 aus. Da das Synthesegas beim Überstreichen des Rohrbündels bereits eine erhebliche Temperaturabsenkung
5 erfährt, bevor es in den Bereich des Rohrbodens 12 gelangt, ist eine feuerfeste Auskleidung des Rohrbodens 12 in vielen Fällen nicht erforderlich.

- Der Dampfreformer 2 kann auch umgekehrt aufgebaut sein,
10 d.h. die im vorliegenden Fall hängend angeordneten Re-formerrohre können auch auf einem im unteren Bereich angeordneten Rohrboden gelagert sein und sich frei nach oben erstrecken.

- 15 Das in der Figur 2 dargestellte Ausführungsbeispiel der Erfindung unterscheidet sich von dem vorbeschriebenen dadurch, daß das heiße Partialoxidationsgas durch einen indirekten Wärmetausch im Wärmetauscher 17 auf eine geeignete Eintrittstemperatur für den Dampfreformer 2 ab-
20 gekühlt wird. Das vorgekühlte Partialoxidationsgas wird dann über Leitung 18, die erforderlichenfalls auch mit einer feuerfesten Ausmauerung versehen ist, in den unteren Bereich 15 des Dampfreformers eingeleitet. Zur Kühlung des Partialoxidationsgases im Wärmetau-
25 scher 17 wird der Wärmetausch mit über Leitung 19 herangeführtem Einsatzstrom für den Dampfreformer vorgenommen, wodurch die Einsatzvorwärmung auf die erforderliche Temperatur, beispielsweise zwischen 400 und 800 °C, vorgenommen wird. Der Wärmetausch 17 kann selbstver-
30 ständig auch unter Verwendung anderer Kühlmedien durchgeführt werden.

1 Das in der Figur 3 dargestellte Ausführungsbeispiel der
Erfindung ist energetisch besonders günstig, da das aus
dem Partialoxidationsreaktor 1 austretende heiße Gas
direkt in den Dampfreformer 2 eingeleitet wird. Im Unter-
5 schied zu den vorher beschriebenen Verfahren wird das
Gas über eine Eintrittsöffnung 20, die dicht unterhalb
des Rohrbodens 12 angebracht ist, in den Dampfreformer
eingebracht und umströmt und beheizt einen ersten Teil
der katalysatorgefüllten Rohre 13 im Gleichstrom zur
10 Strömungsrichtung in diesen Rohren. Dieser Eintritts-
bereich wird durch eine am Rohrboden 12 befestigte
Trennwand 21 begrenzt. Das abgekühlte Partialoxidations-
gas vermischt sich nach Überstreichen der Rohre 13 mit
dem aus diesen austretenden reformierten Gas und wird
15 dann unter der Trennwand 21 hindurchgeführt, um schließ-
lich die verbleibenden Reformerrohre 13 im Gegenstrom
zur Strömungsrichtung in diesen Rohren zu umströmen
und dabei zu beheizen, bevor das Synthesegas über Lei-
tung 16 abgezogen wird.

20 Das in der Figur 4 dargestellte Ausführungsbeispiel der
Erfindung betrifft schließlich eine energetisch beson-
ders günstige Art der Gewinnung von Synthesegas mit
anschließender Aufbereitung zur Wasserstoffgewinnung.
25 Das Synthesegas wird dabei zunächst nach einer der in den
Figuren 1 bis 3 beschriebenen Verfahrensweisen erzeugt
und tritt mit einer Temperatur von beispielsweise 800 °C
bei einem Druck von 60 bar aus Leitung 16 aus. Das Gas
besteht zu 41,1 % aus Wasserstoff und enthält daneben
30 12,6 % Kohlenmonoxid, 5,9 % Kohlendioxid, 0,3 % Methan,
0,4 % Stickstoff und 39,4 % Wasserdampf (jeweils Mol-%).
Dieses Gas wird nach Temperaturabsenkung auf 700 °C,
was beispielsweise durch Dampfeinspritzung oder unter
Erzeugung von Mitteldruckdampf von etwa 300 °C erfolgt,
35 in einer Expansionsturbine 22 auf 30 bar entspannt;

1 wobei es sich auf etwa 590 °C abkühlt. Anschließend wird
das Gas im Wärmetauscher 23 auf die Eintrittstemperatur
einer Kohlenmonoxidkonvertierung, die zwischen 260 und
320 °C liegt, abgekühlt und in der Konvertierung 24 zu
5 einem Gas umgesetzt, das zu 53,6 % aus Wasserstoff besteht
und daneben 0,3 % Kohlenmonoxid, 18,1 % Kohlendioxid,
0,3 % Methan, 0,4 % Stickstoff und 27,3 % Wasserdampf
(jeweils Mol-%) enthält. Nach Abkühlung im Wärmetau-
scher 25 und Abtrennung von kondensiertem Wasser über Lei-
10 tung 26 wird aus dem Gas in einer Druckwechseladsorptions-
anlage 27 ein reiner Wasserstoffstrom gewonnen, der bei
einer Temperatur von 30 °C und einem Druck von etwa
25 bar in Leitung 28 anfällt und einem Kompressor 29 zu-
geleitet wird, in dem es auf den ursprünglichen Druck von
15 60 bar rückverdichtet wird, bevor es über Leitung 30 als
Produktgas abgezogen wird. Der Kompressor 29 wird dabei
über eine Welle 31 von der Expansionsturbine 22 angetrie-
ben. Die von der Expansionsturbine 22 gelieferte Energie
ist in der Regel wesentlich größer als die für die Rück-
20 verdichtung erforderliche Energie, da das gesamte, über
Leitung 16 aus der Gaserzeugung abgezogene Roh-Synthes-
gas arbeitsleistend entspannt wird, während nur ein ge-
ringerer Teil wieder rückverdichtet werden muß. So fällt
beispielsweise bei der beschriebenen Wasserstoffherzeugung
25 ein zusätzlicher Leistungsgewinn von etwa 5 MW an, wenn
durch das Verfahren der Wasserstoffbedarf für eine
Ammoniaksyntheseanlage mit einer Leistung von etwa
1150 Tagestonnen Ammoniak bedeckt werden soll.

30 Es versteht sich von selbst, daß die Synthesegasaufberei-
tung gemäß Figur 4 auch andere Verfahrensschritte, bei-
spielsweise eine CO₂-Wäsche, eine Methanisierung, eine
Teilkonvertierung oder andere gebräuchliche Aufberei-
tungsverfahren umfassen kann.

1 Um bei der Abkühlung des Synthesegases im Dampfreformer
eine Rußbildung zu vermeiden, sind vorzugsweise Dampf-
reformer-Austrittstemperaturen des Synthesegases um
800 °C anzustreben, beispielsweise 780 °C bei einem
5 unter 60 bar stehenden Synthesegas. Um dies sicherzustel-
len, ist es erforderlich, den Einsatzstrom für die Dampf-
reformierung auf eine höhere als die übliche Temperatur
vorzuwärmen. Diese zusätzliche Vorwärmung, beispielsweise
auf etwa 750 °C statt auf etwa 500 °C kann auf beliebige
10 Weise geschehen. Beispielsweise kann dafür eine externe
Vorwärmung in einem befeuerten Erhitzer vorgesehen sein.
Sofern für die Befeuerung eines solchen Erhitzers kein
anderer Brennstoff eingesetzt werden kann oder soll, kann
zu diesem Zweck ein Teilstrom des Einsatzstromes abge-
15 zweigt werden. Zur Temperaturerhöhung des Einsatzstroms
um etwa 250 °C reicht dabei ein geringer Teilstrom von
etwa 1 bis 2 % des Einsatzstroms aus. Dabei kann im
Erhitzer gegebenenfalls auch noch Prozeßdampf erzeugt
oder überhitzt werden. Eine andere Art der Einsatzvor-
20 wärmung auf etwa 750 °C kann darin bestehen, daß ein
Teilstrom des Einsatzstroms einem in der Eintrittshaube
des Dampfreformers vorgesehenen Brenner zugeführt und
verbrannt wird. Das heiße Verbrennungsgas wird dabei
direkt dem Einsatzstrom zugemischt. Auch in diesem
25 Fall werden zur Temperaturerhöhung um etwa 250 °C nur
1 bis höchstens 2 % des Einsatzstroms benötigt.

Nachfolgend sei das erfindungsgemäße Verfahren noch an-
hand eines Ausführungsbeispiels erläutert. Ausgegangen
30 wird von einem Erdgasstrom mit folgender Zusammensetzung
(in Mol-%):

Methan	93,25 %	C ₅ +-Kohlenwasserstoffe	0,01 %
Ethan	3,32 %	Stickstoff	1,95 %
Propan	0,87 %	Argon	0,4 %
35 Butan	0,19 %	Kohlendioxid	0,01 %.

13.10.60

- 21 -

3345088

- 1 Der Schwefelwasserstoffgehalt des Erdgases lag unter 5 ppm.
Das Erdgas wird im Mengenstromverhältnis von etwa 2 : 1
auf die partielle Oxidation und den Dampfreformer aufgeteilt.
5 Dem Eintrittsstrom in die partielle Oxidation werden
den Wasserdampf und Sauerstoff zugegeben. Das Verhältnis
Wasserdampf : Kohlenwasserstoff beträgt 2. Dem Eintritts-
strom in den Dampfreformer wird Wasserdampf zugegeben,
bis das Verhältnis Wasserdampf : Kohlenwasserstoffe 3 be-
trägt. Das erzeugte Synthesegas hat auf trockener Basis
10 die Zusammensetzung (in Mol-%): Wasserstoff 68,3 %, Kohlenmonoxid 20,1 %, Kohlendioxid 10,2 %, Methan 0,5 %
und Stickstoff 0,6 %.

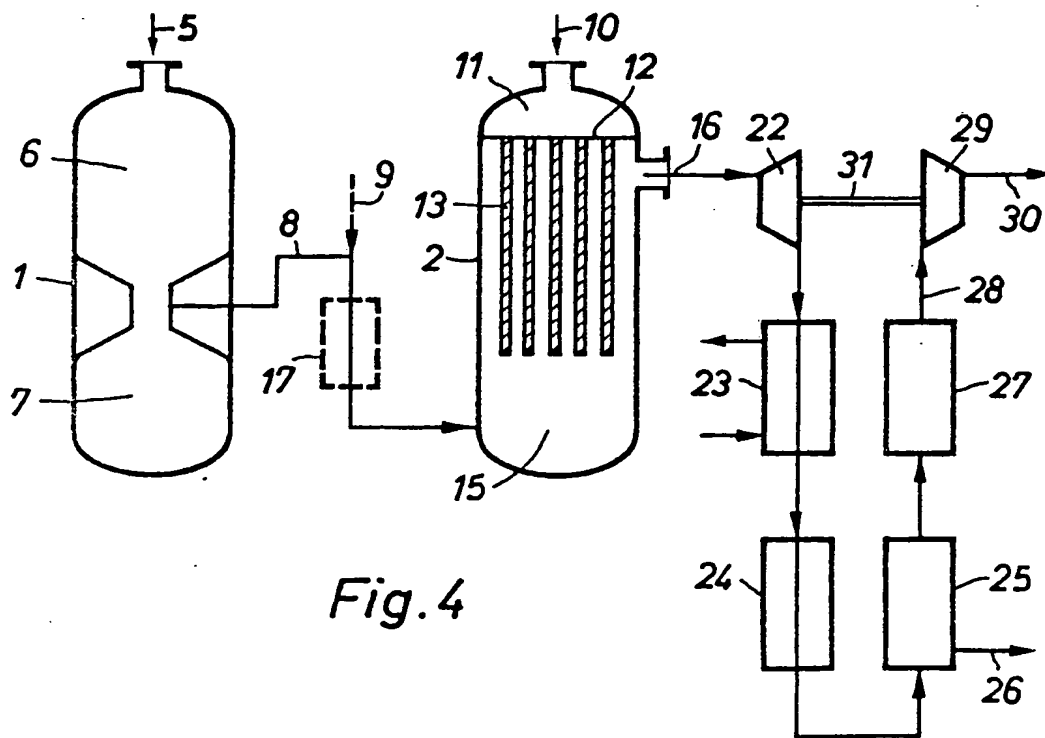
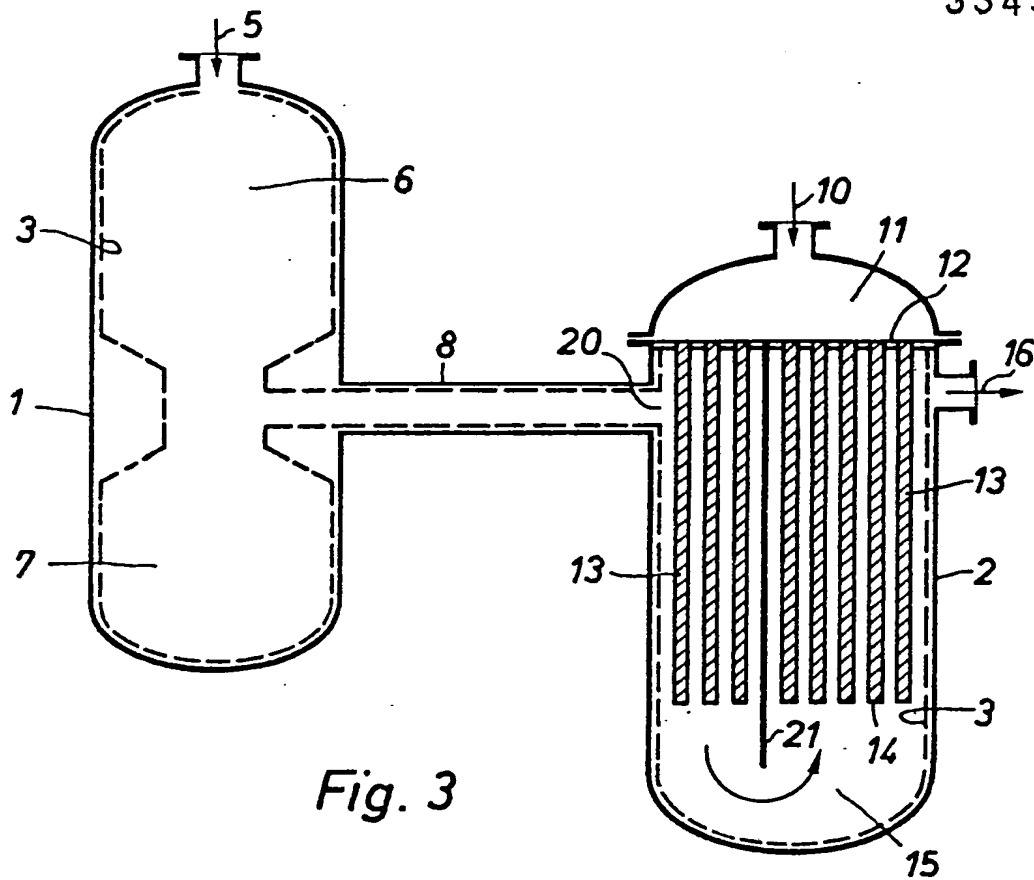
15

20

25

30

35



Nummer: 33 45 088
 Int. Cl.³: C 01 B 3/38
 Anmeldetag: 13. Dezember 1983
 Offenlegungstag: 13. Juni 1985

- 23 -

3345088

